

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



REC'D 28 DEC 2004

WIPO

PCT

EPO 4/14227

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

103 59 358.6

Anmeldetag:

16. Dezember 2003

Anmelder/Inhaber:

BASF Aktiengesellschaft,
67056 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung:

Thermoplastische Formmassen mit
verbesserter Chemikalienbeständigkeit

IPC:

C 08 L, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 14. Oktober 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Schmidt C.

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend eine Mischung aus

(A) 30 bis 69 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B) und (C), eines Methylmethacrylat-Polymerisates, erhältlich durch Polymerisation einer Mischung, bestehend aus

(A1) 90 bis 100 Gew.-%, bezogen auf (A), Methylmethacrylat, und

(A2) 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf (A), eines C₁-C₈-Alkylesters der Acrylsäure, und

(B) 30 bis 69 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B) und (C), eines Copolymerisates, erhältlich durch Polymerisation einer Mischung, bestehend aus

(B1) 75 bis 88 Gew.-%, bezogen auf (B), eines vinylaromatischen Monomeren und

(B2) 12 bis 25 Gew.-%, bezogen auf (B), eines Vinylcyanids

und

(C) 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B) und (C), eines Pfropfcopolymerisates, erhältlich aus

(C1) 60 bis 90 Gew.-%, bezogen auf (C), eines Kerns, erhältlich durch Polymerisation eines Monomerengemisches, bestehend aus

(C11) 65 bis 90 Gew.-%, bezogen auf (C1), eines 1,3-Diens und

(C12) 10 bis 35 Gew.-% bezogen auf (C1), eines vinylaromatischen Monomeren

und

(C2) 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf (C), einer ersten Pfropfhülle, und

(C3) 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf (C), einer zweiten Pfropfhülle, erhältlich durch Polymerisation eines Monomerengemisches, bestehend aus

615

2

(C31) 70 bis 98 Gew.-%, bezogen auf (C3), eines C_1-C_8 -Alkylesters der Methacrylsäure und

(C32) 2 bis 30 Gew.-%, bezogen auf (C3), eines C_1-C_8 -Alkylesters der Acrylsäure,

und

(D) gegebenenfalls üblichen Zusatzstoffen in Mengen von bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B) und (C),

mit der Maßgabe, daß das Gewichtsverhältnis von (C2) zu (C3) im Bereich von 2:1 bis 1:2 liegt,

dadurch gekennzeichnet, daß die erste Pfropfhülle (C2) erhältlich ist durch Polymerisation eines Monomergemisches, bestehend aus

(C21) 30 bis 39 Gew.-%, bezogen auf (C2), eines vinylaromatischen Monomeren

(C22) 61 bis 70 Gew.-%, bezogen auf (C2), eines C_1-C_8 -Alkylesters der Methacrylsäure und

(C23) 0 bis 3 Gew.-%, bezogen auf (C2), eines vernetzenden Monomeren.

2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Brechungsindex (n_D-C_2) der ersten Pfropfhülle (C2) größer als der Brechungsindex (n_D-C_3) der zweiten Pfropfhülle (C3) ist, und der Brechungsindex ($n_D-C_2C_3$) der Gesamtpfropfhülle kleiner als der Brechungsindex (n_D-C_1) des Kerns (C1) ist, und der Betrag der Differenz aus Brechungsindex (n_D-C) der Gesamtkomponente (C) und dem Brechungsindex (n_D-AB) der Gesamtmatrix der Komponenten (A) und (B) kleiner oder gleich 0,02 ist, wobei die Brechungsindizes jeweils nach den in der Beschreibung genannten Methoden bestimmt werden.

3. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Pfropfhülle (C2) erhältlich ist durch Polymerisation eines Monomergemisches, bestehend aus

(C21) 30 bis 35 Gew.-%, bezogen auf (C2), eines vinylaromatischen Monomeren

(C22) 63 bis 70 Gew.-%, bezogen auf (C2), eines C_1-C_8 -Alkylesters der Methacrylsäure und

3

(C23) 0 bis 2 Gew.-%, bezogen auf (C2), eines vernetzenden Monomeren.

4. Thermoplastische Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Pfropfhülle (C2) erhältlich ist durch Polymerisation eines Monomerengemisches, bestehend aus

(C21) 31 bis 35 Gew.-%, bezogen auf (C2), eines vinylaromatischen Monomeren

(C22) 63 bis 68 Gew.-%, bezogen auf (C2), eines C_1 - C_8 -Alkylesters der Methacrylsäure und

(C23) 1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf (C2), eines vernetzenden Monomeren.

5. Thermoplastische Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin der Betrag der Differenz zwischen dem Brechungsindex (n_D - C_2C_3) der Gesamtpfropfhülle des Pfropfcopolymerisats C und dem Brechungsindex (n_D - C_1) des Kerns (C1) kleiner als 0,06 ist, wobei die Brechungsindizes jeweils nach den in der Beschreibung genannten Methoden bestimmt werden.

6. Thermoplastische Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei als vinylaromatisches Monomeres Styrol verwendet wird.

7. Thermoplastische Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Pfropfcopolymerisat (C) einen Quellungsindex QI von 10 bis 40 aufweist, wobei der Quellungsindex QI nach der in der Beschreibung genannten Methoden bestimmt wird.

8. Verfahren zur Herstellung der thermoplastischen Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man

(A) 30 bis 69 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B) und (C), eines Methylmethacrylat-Polymerisates, erhältlich durch Polymerisation einer Mischung, bestehend aus

(A1) 90 bis 100 Gew.-%, bezogen auf (A), Methylmethacrylat, und

(A2) 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf (A), eines C_1 - C_8 -Alkylesters der Acrylsäure, und

(B) 30 bis 69 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B) und (C), eines Copolymerisates, erhältlich durch Polymerisation einer Mischung, bestehend aus

4

(B1) 75 bis 88 Gew.-%, bezogen auf (B), eines vinylaromatischen Monomeren und

(B2) 12 bis 25 Gew.-%, bezogen auf (B), eines Vinylcyanids

und

(C) 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B) und (C), eines Pfropfcopolymerisates, erhältlich aus

(C1) 60 bis 90 Gew.-%, bezogen auf (C), eines Kerns, erhältlich durch Polymerisation eines Monomerengemisches, bestehend aus

(C11) 65 bis 90 Gew.-%, bezogen auf (C1), eines 1,3-Diens und

(C12) 10 bis 35 Gew.-% bezogen auf (C1), eines vinylaromatischen Monomeren

und

(C2) 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf (C), einer ersten Pfropfhülle, erhältlich durch Polymerisation eines Monomerengemisches, bestehend aus

(C21) 30 bis 39 Gew.-%, bezogen auf (C2), eines vinylaromatischen Monomeren

(C22) 61 bis 70 Gew.-%, bezogen auf (C2), eines C₁-C₈-Alkylesters der Methacrylsäure und

(C23) 0 bis 3 Gew.-%, bezogen auf (C2), eines vernetzenden Monomeren.

und

(C3) 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf (C), einer zweiten Pfropfhülle, erhältlich durch Polymerisation eines Monomerengemisches, bestehend aus

(C31) 70 bis 98 Gew.-%, bezogen auf (C3), eines C₁-C₈-Alkylesters der Methacrylsäure und

(C32) 2 bis 30 Gew.-%, bezogen auf (C3), eines C₁-C₈-Alkylesters der Acrylsäure,

und

(D) gegebenenfalls üblichen Zusatzstoffen in Mengen von bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B) und (C),

5

mit der Maßgabe, daß das Gewichtsverhältnis von (C2) zu (C3) im Bereich von 2:1 bis 1:2 liegt,

10

durch Vermischen der Komponenten (A), (B), (C) und gegebenenfalls (D) in der Schmelze.

9. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Formkörpern.

15

10. Formkörper, enthaltend thermoplastische Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.

Thermoplastische Formmassen mit verbesserter Chemikalienbeständigkeit

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend eine Mischung aus

10 (A) 30 bis 69 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B) und (C), eines Methylmethacrylat-Polymerisates, erhältlich durch Polymerisation einer Mischung, bestehend aus

(A1) 90 bis 100 Gew.-%, bezogen auf (A), Methylmethacrylat, und

15 (A2) 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf (A), eines C₁-C₈-Alkylesters der Acrylsäure, und

(B) 30 bis 69 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B) und (C), eines Copolymerisates, erhältlich durch Polymerisation einer Mischung, bestehend aus

20 (B1) 75 bis 88 Gew.-%, bezogen auf (B), eines vinylaromatischen Monomeren und

25 (B2) 12 bis 25 Gew.-%, bezogen auf (B), eines Vinylcyanids

und

(C) 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B) und (C), eines Pfropfcopolymerisates, erhältlich aus

30 (C1) 60 bis 90 Gew.-%, bezogen auf (C), eines Kerns, erhältlich durch Polymerisation eines Monomerengemisches, bestehend aus

35 (C11) 65 bis 90 Gew.-%, bezogen auf (C1), eines 1,3-Diens und

(C12) 10 bis 35 Gew.-% bezogen auf (C1), eines vinylaromatischen Monomeren

40 und

(C2) 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf (C), einer ersten Pfropfhülle, und

45 (C3) 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf (C), einer zweiten Pfropfhülle, erhältlich durch Polymerisation eines Monomerengemisches, bestehend aus

2

(C31) 70 bis 98 Gew.-%, bezogen auf (C3), eines C₁-C₈-Alkylesters der Methacrylsäure und

(C32) 2 bis 30 Gew.-%, bezogen auf (C3), eines C₁-C₈-Alkylesters der Acrylsäure,

und

(D) gegebenenfalls üblichen Zusatzstoffen in Mengen von bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B) und (C),

mit der Maßgabe, daß das Gewichtsverhältnis von (C2) zu (C3) im Bereich von 2:1 bis 1:2 liegt.

15 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen, deren Verwendung und die daraus erhältlichen Formkörper.

20 Aus WO 97/08241 sind Formmassen bekannt, die aus einem harten Methylmethacrylat-Polymerisat, einem harten Vinylaromat-Vinylcyanid-Polymerisat und einem weichen Pfropfcopolymerisat umfassend einen kautschukelastischen Pfropfkern, eine erste Pfropfhülle aus einem Vinylaromat-Alkylmethacrylat-Polymerisat und eine zweite Pfropfhülle aus einem Alkyl(meth)acrylat-Polymerisat, aufgebaut sind. Diese Formmassen zeichnen sich durch gute Schlagzähigkeit, hohe Fließfähigkeit, hohe Lichttransmission, geringen Streulichtanteil und geringen Kantengelbstich aus. Bezüglich ihrer chemischen und physikalischen Beständigkeit gegenüber dem Einfluß von Chemikalien oder Lösungsmitteln sind diese Formmassen für manche Anwendungsgebiete, beispielsweise zur Verwendung als Kosmetikverpackungen, aber noch verbesserungswürdig.

30 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, thermoplastische Formmassen auf Basis harter Methylmethacrylat-Polymerisate, harter Vinylaromat-Vinylcyanid-Polymerisate und weicher Pfropfcopolymerisate zur Verfügung zu stellen, die bei vergleichbaren mechanischen, rheologischen und optischen Eigenschaften eine verbesserte Chemikalienbeständigkeit, beispielsweise Lösungsmittelbeständigkeit oder Wasseraufnahme, aufweisen.

35 Demgemäß wurden die eingangs definierten thermoplastischen Formmassen gefunden, wobei erfindungswesentlich ist, daß die erste Pfropfhülle (C2) erhältlich ist durch Polymerisation eines Monomergemisches, bestehend aus

(C21) 30 bis 39 Gew.-%, bezogen auf (C2), eines vinylaromatischen Monomeren

3

(C22) 61 bis 70 Gew.-%, bezogen auf (C2), eines C₁-C₈-Alkylesters der Methacrylsäure und

(C23) 0 bis 3 Gew.-%, bezogen auf (C2), eines vernetzenden Monomeren.

Des weiteren wurde ein Verfahren zu deren Herstellung, ihre Verwendung zur Herstellung von Formkörpern sowie Formkörper, enthaltend die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen, gefunden.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen, Verfahren, Verwendungen und Formkörper werden im folgenden beschrieben.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen enthalten

(A) 30 bis 69 Gew.-%, vorzugsweise von 32,5 bis 57,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B) und (C), eines Methylmethacrylat-Polymerisates, erhältlich durch Polymerisation einer Mischung, bestehend aus

(A1) 90 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise von 92 bis 98 Gew.-%, jeweils bezogen auf (A), Methylmethacrylat, und

(A2) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf (A), eines C₁-C₈-Alkylesters der Acrylsäure

(B) 30 bis 69 Gew.-%, vorzugsweise von 32,5 bis 57,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B) und (C), eines Copolymerisates, erhältlich durch Polymerisation einer Mischung, bestehend aus

(B1) 75 bis 88 Gew.-%, vorzugsweise von 79 bis 85 Gew.-%, jeweils bezogen auf (B), eines vinylaromatischen Monomeren und

(B2) 12 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 21 Gew.-%, jeweils bezogen auf (B), eines Vinylcyanids

und

(C) 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B) und (C), eines Pfropfcopolymerisates, erhältlich aus

(C1) 60 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 70 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf (C), eines Kerns, erhältlich durch Polymerisation eines Monomerengemisches, bestehend aus

(C11) 65 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 70 bis 85 Gew.-%, jeweils bezogen auf (C1), eines 1,3-Diens und

(C12) 10 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf (C1), eines vinylaromatischen Monomeren

und

(C2) 5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf (C), einer ersten Pfropfhülle, erhältlich durch Polymerisation eines Monomerengemisches, bestehend aus

(C21) 30 bis 39 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt von 31 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf (C2), eines vinylaromatischen Monomeren

(C22) 61 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 63 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 63 bis 68 Gew.-%, jeweils bezogen auf (C2), eines C₁-C₈-Alkylesters der Methacrylsäure und

(C23) 0 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise von 0 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf (C2), eines vernetzenden Monomeren

und

(C3) 5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf (C), einer zweiten Pfropfhülle, erhältlich durch Polymerisation eines Monomerengemisches, bestehend aus

(C31) 70 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise von 75 bis 92 Gew.-%, jeweils bezogen auf (C3), eines C₁-C₈-Alkylesters der Methacrylsäure und

(C32) 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 8 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf (C3), eines C₁-C₈-Alkylesters der Acrylsäure,

und

(D) gegebenenfalls üblichen Zusatzstoffen in Mengen von bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B) und (C).

Die in den erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen verwendeten Methylmethacrylat-Polymerisate (A) sind entweder Homopolymerisate aus Methylmethacrylat (MMA) oder Copolymerisate aus MMA mit bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf (A), eines

C₁-C₈-Alkylesters der Acrylsäure.

Als C₁-C₈-Alkylester der Acrylsäure (Komponente A2) kann man Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat sowie Mischungen davon einsetzen, vorzugsweise Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat oder Mischungen davon, besonders bevorzugt Methylacrylat.

Die Methylmethacrylat-(MMA)-Polymerisate können durch Substanz-, Lösung- oder Perlpolymerisation nach bekannten Methoden hergestellt werden (siehe beispielsweise Kunststoff-Handbuch, Band IX, "Polymethacrylate", Vieweg/Escher, Carl-Hanser-Verlag 1975) und sind im Handel erhältlich. Bevorzugt setzt man Methylmethacrylat-Polymerisate ein, deren Gewichtsmittel-Werte M_w der Molmassen im Bereich von 60.000 bis 300.000 g/mol liegen (bestimmt durch Lichtstreuung in Chloroform).

Die Komponente (B) ist ein Copolymerisat aus einem vinylaromatischen Monomeren (B1) und Vinylcyanid (B2).

Als vinylaromatische Monomere (Komponente B1) kann man Styrol, ein- bis dreifach mit C₁-C₈-Alkylresten substituiertes Styrol wie p-Methylstyrol oder tert.-Butylstyrol sowie α -Methylstyrol, bevorzugt Styrol, einsetzen.

Als Vinylcyanid (Komponente B2) kann man Acrylnitril und/oder Methacrylnitril, bevorzugt Acrylnitril, einsetzen.

Außerhalb des oben angegebenen Bereiches der Zusammensetzung der Komponente (B) erhält man üblicherweise bei Verarbeitungstemperaturen über 240°C trübe Formmassen, die Schlieren aufweisen.

Die Copolymerisate (B) können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, wie durch Substanz-, Lösung-, Suspensions- oder Emulsions-Polymerisation, bevorzugt durch Lösungspolymerisation (siehe GB-A 14 72 195). Bevorzugt sind dabei Copolymerisate (B) mit Molmassen M_w von 60.000 bis 300.000 g/mol, bestimmt durch Lichtstreuung in Dimethylformamid.

Als Komponente (C) wird ein Pfropfcopolymerisat verwendet, aus einem Kern (C1) und zweier darauf aufgebrachtter Pfropfhüllen (C2) und (C3).

Der Kern (C1) stellt die Pfropfgrundlage dar und weist einen Quellungsindex QI von 15 bis 50, insbesondere von 20 bis 40 auf, bestimmt durch Quellungsmessung in Toluol bei Raumtemperatur.

Als 1,3-Dien (Komponente C11) des Kerns des Pfropfcopolymerisats (Komponente C1) kann man Butadien und/oder Isopren einsetzen.

6

Als vinylaromatisches Monomer (Komponente C12) kann man Styrol oder vorzugsweise am Kern mit einer, vorzugsweise in α -Stellung, oder auch mehreren C_1 - C_8 -Alkylgruppe(n), vorzugsweise Methyl, substituiertes Styrol einsetzen.

- 5 Bevorzugt weist der Kern des Pfropfcopolymerisats eine Glasübergangstemperatur von kleiner als 0°C auf. Die mittlere Teilchengröße des Kerns liegt im Bereich von 30 bis 250 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 50 bis 180 nm. Üblicherweise stellt man den Kern durch Emulsionspolymerisation her (siehe beispielsweise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 1, S. 401 ff).

- 10 Auf den Kern (C1) wird die Pfropfhülle (C2) aufgebracht, welche die Monomere (C21), (C22) und gegebenenfalls (C23) enthält.

- 15 Als vinylaromatisches Monomer (Komponente C21) kann man Styrol oder vorzugsweise am Kern mit einer, vorzugsweise in α -Stellung, oder auch mehreren C_1 - C_8 -Alkylgruppe(n), vorzugsweise Methyl, substituiertes Styrol einsetzen.

- 20 Als C_1 - C_8 -Alkylester der Methacrylsäure (Komponente C22) verwendet man erfindungsgemäß Methylmethacrylat (MMA), Ethylmethacrylat, n-, i-Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, sek.-Butylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat, Pentylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Heptylmethacrylat, Octylmethacrylat oder 2-Ethylhexylmethacrylat, wobei Methylmethacrylat besonders bevorzugt ist, sowie Mischungen dieser Monomere.

- 25 Als Monomere (C23) können übliche vernetzend wirkende Monomere eingesetzt werden, also im wesentlichen di- oder polyfunktionelle Comonomere, insbesondere Alkylenglykoldi(meth)acrylate wie Ethylen-, Propylen- und Butylenglykoldi(meth)acrylat, Allylmethacrylat, (Meth)acrylate von Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Vinylbenzole wie Di- oder Trivinylbenzol. Bevorzugt wird Butylenglykoldimethacrylat, Butylenglykoldiacrylat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat in Form eines Isomeren-
- 30 gemischs, besonders bevorzugt Dihydrodicyclopentadienylacrylat in Form eines Isomeren-

- 35 Auf die Pfropfhülle (C2) wiederum wird eine weitere Pfropfhülle (C3) aufgebracht, welche die Monomere (C31) und (C32) aufweist. Die Monomere (C31) sind C_1 - C_8 -Alkylester der Methacrylsäure, bei den Monomeren (C32) handelt es sich um C_1 - C_8 -Alkylester der Acrylsäure.

- 40 Als C_1 - C_8 -Alkylester der Methacrylsäure (Monomere C31) verwendet man erfindungsgemäß Methylmethacrylat (MMA), Ethylmethacrylat, n-, i-Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, sek.-Butylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat, Pentylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Heptylmethacrylat, Octylmethacrylat oder 2-Ethylhexylmethacrylat, wobei Methylmethacrylat besonders bevorzugt ist, sowie Mischungen dieser Monomere.

45

Als C₁–C₈-Alkylester der Acrylsäure (Monomere C32) kann man Methylacrylat (MA), Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, sek.-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, Pentylacrylat, Hexylacrylat, Heptylacrylat, Octylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, wobei Methylacrylat besonders bevorzugt ist, sowie Mischungen dieser Monomere untereinander einsetzen.

Die Herstellung der beiden Pflropfhüllen (C2) und (C3) erfolgt in Gegenwart des Kerns (C1) nach literaturbekannten Methoden, insbesondere durch Emulsionspolymerisation (Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 1, Seite 401 ff.). Durch die dabei angewandte sogenannte Saatfahrweise werden bei der Herstellung der beiden Pflropfhüllen keine neuen Teilchen gebildet. Darüber hinaus ermöglicht es die Saatfahrweise die Zahl und die Art der Teilchen in beiden Pflropfstufen durch die Menge und die Art des eingesetzten Emulgators zu bestimmen. Die Emulsionspolymerisation wird üblicherweise durch Polymerisationsinitiatoren ausgelöst.

Bei der Emulsionspolymerisation können ionogene und nicht ionogene Emulgatoren verwendet werden.

Geeignete Emulgatoren sind beispielsweise Dioctylnatriumsulfosuccinat, Natriumlaurylsulfat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Alkylphenoxypolyethylensulfonate und Salze von langkettigen Carbon- und Sulfonsäuren.

Als nichtionogene Emulgatoren sind beispielsweise Fettalkoholpolyglykolether, Alkylarylpolyglykolether, Fettsäuremonoethanolamide sowie ethoxylierte Fettsäureamide und -amine geeignet.

Bezogen auf das Gesamtgewicht des Emulsionspflropfcopolymerisates liegt die Gesamt-emulgatormenge vorzugsweise bei 0,05 bis 5 Gew.-%.

Als Polymerisationsinitiatoren können Ammonium- und Alkaliperoxodisulfate wie Kaliumperoxodisulfat sowie Initiatorkombinationssysteme wie Natriumpersulfat, Natriumhydrosulfit, Kaliumpersulfat, Natriumformaldehydsulfoxylat und Kaliumperoxodisulfat, Natriumdithionit-Eisen-II-sulfat verwendet werden, wobei die Polymerisationstemperatur im Fall der thermisch zu aktivierenden Ammonium- und Alkaliperoxodisulfate bei 50 bis 100°C und bei den Initiatorkombinationen, die als Redoxsysteme wirksam sind, darunter liegen kann, etwa im Bereich von 20 bis 50°C.

Die gesamte Initiatormenge liegt vorzugsweise zwischen 0,02 und 1,0 Gew.-%, bezogen auf das fertige Emulsionspolymerisat.

Sowohl bei der Herstellung der Grundstufe, d.h. des Kerns (C1), als auch bei der Herstellung der beiden Pflropfstufen, d.h. der beiden Pflropfhüllen (C2) und (C3), können ferner Polymerisationsregler eingesetzt werden. Als Polymerisationsregler dienen u.a. Alkylmercaptane wie beispielsweise n- oder tert.-Dodecylmercaptan. Die Polymerisationsregler werden üblicherweise in einer Menge von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, bezogen

auf die jeweilige Stufe, eingesetzt.

Im übrigen wird das erfindungsgemäß zu verwendende Emulsionspfropfcopolymerisat so hergestellt, daß man eine wäßrige Mischung, bestehend aus Monomeren, Vernetzer, Emulgator, Initiator, Regler und einem Puffersystem in einem mit Stickstoff inertisierten Reaktor vorlegt, in der Kälte unter Rühren inertisiert und dann im Laufe von 15 bis 120 Minuten auf die Polymerisationstemperatur bringt. Anschließend wird bis zu einem Umsatz von mindestens 95 % polymerisiert. Monomere, Vernetzer, Emulgator, Initiator und Regler können auch komplett oder teilweise als Zulauf der wäßrigen Vorlage zugeführt werden.

Gegebenenfalls nach einer Nachreaktionszeit von 15 bis 120 Minuten werden die Stufen (C2) und (C3) unter Zulauf der Monomeren in Gegenwart der bereits gebildeten Stufe (C1) durch Emulsionspolymerisation erzeugt.

Die Isolierung des Emulsionspfropfcopolymerisates aus dem erhaltenen Latex erfolgt auf bekannte Weise durch Ausfällung, Filtration und anschließender Trocknung. Für die Ausfällung können beispielsweise wäßrige Lösungen von anorganischen Salzen wie Natriumchlorid, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat und Calciumchlorid, wäßrige Lösungen von Salzen der Ameisensäure wie Magnesiumformiat, Calciumformiat und Zinkformiat, wäßrige Lösungen von anorganischen Säuren wie Schwefel- und Phosphorsäure sowie wäßrige ammoniakalische und aminische Lösungen sowie andere wäßrige alkalische Lösungen, z.B. von Natrium- und Kaliumhydroxid verwendet werden. Die Fällung kann aber auch durch physikalische Methoden, beispielsweise Gefrierfällung, Scherfällung, Dampffällung erfolgen.

Die Trocknung kann beispielsweise durch Gefrier-, Sprüh-, Wirbelschicht- und Umlufttrocknung erfolgen.

Das ausgefällte Emulsionspfropfcopolymerisat kann auch ohne Trocknung weiterverarbeitet werden.

Das Pfcopolymerisat (C) weist vorzugsweise einen Quellungsindex QI von 10 bis 40, insbesondere von 12 bis 35 auf. Der Quellungsindex wird dabei durch Quellungs-messung in Toluol bei Raumtemperatur bestimmt.

Als übliche Zusatzstoffe (D) kommen alle solchen Substanzen in Betracht, die sich in den Komponenten (A), (B) und (C) gut lösen, beziehungsweise mit diesen gut mischbar sind. Geeignete Zusatzstoffe sind u.a. Farbstoffe, Stabilisatoren, Schmiermittel und Antistatika.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen aus den Komponenten (A), (B), (C) und gewünschtenfalls (D) erfolgt nach dem Fachmann bekannten Verfahren, beispielsweise durch Mischen der Komponenten in der Schmelze mit dem Fachmann bekannten Vorrichtungen bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 300°C, insbesondere

bei 200 bis 280°C.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich ferner u.a. dadurch aus, daß das Gewichtsverhältnis der ersten Pfropfhülle (C2) zur zweiten Pfropfhülle (C3) im Bereich von 2:1 bis 1:2 liegt.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich in einer bevorzugten Ausführungsform dadurch aus, daß der Brechungsindex (n_D-C_2) der ersten Pfropfhülle (C2) größer als der Brechungsindex (n_D-C_3) der zweiten Pfropfhülle (C3) ist. Vorzugsweise ist der Brechungsindex (n_D-C_2) der ersten Pfropfhülle (C2) wenigstens um 2 %, insbesondere um wenigstens 3 %, größer als der Brechungsindex (n_D-C_3) der zweiten Pfropfhülle (C3).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen dadurch charakterisiert, daß der Brechungsindex ($n_D-C_2C_3$) der Gesamtpfropfhülle kleiner ist als der Brechungsindex (n_D-C_1) des Kerns (C1). Vorzugsweise ist der Brechungsindex ($n_D-C_2C_3$) der Gesamtpfropfhülle um wenigstens 0,1 %, insbesondere um wenigstens 1,0 % kleiner als der Brechungsindex (n_D-C_1) des Kerns (C1).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen dadurch charakterisiert, daß der Betrag der Differenz aus Brechungsindex (n_D-C) der Gesamtkomponente (C) und dem Brechungsindex (n_D-AB) der Gesamtmatrix der Komponenten (A) und (B) kleiner oder gleich 0,02, insbesondere kleiner oder gleich 0,015, ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen Formmassen darüber hinaus dadurch charakterisiert, daß der Betrag der Differenz zwischen dem Brechungsindex ($n_D-C_2C_3$) der Gesamtpfropfhülle des Pfcopolymerisats C und dem Brechungsindex (n_D-C_1) des Kerns (C1) kleiner als 0,06 ist. Die Formmassen gemäß dieser Ausführungsform zeichnen sich durch einen besonders niedrigen Kantengelbstich aus.

Die genannten Brechungsindices sind jeweils nach den im folgenden noch genannten Methoden (siehe Beispiele) zu bestimmen.

Aus den erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können hauptsächlich durch Spritzgießen oder durch Formblasen Formteile hergestellt werden. Die thermoplastischen Formmassen können aber auch verpreßt, kalandriert, extrudiert oder vakuumgeformt werden. Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich insbesondere durch gute mechanische, rheologische und optische Eigenschaften sowie eine verbesserte Chemikalienbeständigkeit, beispielsweise Lösungsmittelbeständigkeit oder Wasseraufnahme, aus.

Beispiele

In den nachfolgenden erfindungsgemäßen Beispielen und den Vergleichsbeispielen wurden jeweils thermoplastische Formmassen hergestellt und folgende Eigenschaften ermittelt:

Brechungsindex n_D [dimensionslos]:

Die Brechungsindizes (n_D-C_1), (n_D-C) und (n_D-AB) wurden an Folien gemessen, die aus den jeweiligen Polymerkernen (C_1), Polymeren (C) oder Polymermischungen aus den Komponenten (A) und (B) in einer IWK-Pressen bei 200°C und einem Druck von 3 – 5 bar 2 min vorgepresst und abschließend bei 200°C und 200 bar 3 min nachgepresst wurden. Die Messungen wurden bei 20°C mit einem Abbé-Refraktometer nach der Methode zur Messung der Brechungsindizes bei festen Körpern durchgeführt (s. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 2/1, S. 486, Herausgeber E. Foerst; Urban & Schwarzenberg, München-Berlin 1961).

Der Brechungsindex (n_D-C_2) wurde inkrementell nach folgender Formel berechnet:

$$(n_D-C_2) = \frac{\sum_{i=1}^n [x_i^{C_2} \cdot (n_D-M_i^{C_2})]}{\sum_{i=1}^n [x_i^{C_2}]}$$

wobei $x_i^{C_2}$ die Gewichtsteile der die Pfropfhülle (C_2) aufbauenden Monomerkomponente $M_i^{C_2}$ sind, ($n_D-M_i^{C_2}$) das Brechungsindexinkrement der die Pfropfhülle (C_2) aufbauenden Monomerkomponente $M_i^{C_2}$ ist, und n die Anzahl voneinander verschiedener, die Pfropfhülle (C_2) aufbauender Monomerkomponenten ist.

Der Brechungsindex (n_D-C_3) wurde inkrementell nach folgender Formel berechnet:

$$(n_D-C_3) = \frac{\sum_{i=1}^n [x_i^{C_3} \cdot (n_D-M_i^{C_3})]}{\sum_{i=1}^n [x_i^{C_3}]}$$

wobei $x_i^{C_3}$ die Gewichtsteile der die Pfropfhülle (C_3) aufbauenden Monomerkomponente $M_i^{C_3}$ sind, ($n_D-M_i^{C_3}$) das Brechungsindexinkrement der die Pfropfhülle (C_3) aufbauenden Monomerkomponente $M_i^{C_3}$ ist, und n die Anzahl voneinander verschiedener, die Pfropfhülle (C_3) aufbauender Monomerkomponenten ist.

Als Brechungsindexinkremente ($n_D-M_i^{C_2}$) bzw. ($n_D-M_i^{C_3}$) der die Pfropfhüllen (C_2) bzw. (C_3) aufbauenden Monomerkomponenten $M_i^{C_2}$ bzw. $M_i^{C_3}$ wurden folgende Werte eingesetzt:

Styrol:	1,594
Methylmethacrylat:	1,495
Butylacrylat:	1,419
Dihydrodicyclopentadienylacrylat:	1,497
Butandioldiacrylat:	1,419
Butylenglykoldimethacrylat:	1,419

Der Brechungsindex ($n_D-C_2C_3$) der Gesamtpfropfhülle wurde nach folgender Formel berechnet:

$$(n_D-C_2C_3) = [y^{C_2} * (n_D-C_2) + y^{C_3} * (n_D-C_3)] / [y^{C_2} + y^{C_3}]$$

5

wobei y^{C_2} bzw. y^{C_3} die jeweiligen Gewichtsteile der die Gesamtpfropfhülle aufbauenden ersten Pfropfhülle (C2) bzw. zweiten Pfropfhülle (C3) sind, und die Brechungsindizes (n_D-C_2) und (n_D-C_3) wie oben beschrieben bestimmt wurden.

10 Quellungsindex QI [dimensionslos]:

Der Quellungsindex QI des Pfropfkernpolymerisats (C1) wurde an Folien gemessen, die durch Trocknen der bei der im folgenden noch beschriebenen Herstellung der Kautschukkerne (C1) anfallenden Dispersion bei 50°C und 700-800 mbar über Nacht erhalten wurden.

15 Der Quellungsindex QI des Pfropfcopolymerisats (C) wurde an Folien gemessen, die aus den Pfropfcopolymerisaten (C) in einer IWK-Presse bei 200°C und einem Druck von 3 – 5 bar 2 min vorgepresst und abschließend bei 200°C und 200 bar 3 min nachgepresst wurden.

20 Ein Stück der jeweiligen Folien wurde mit Toluol versetzt. Nach 24 Stunden wurde dekantiert und die gequollene Folie gewogen. Die gequollene Folie wurde im Vakuum bei bis zu 120 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und wiederum gewogen. Der Quellungsindex ergibt sich als Quotient aus dem Gewicht der gequollenen Folie und dem Gewicht der getrockneten Folie.

25 Schlagzähigkeit a_n [kJ/m²]:

Die Schlagzähigkeit a_n wurde gemäß ISO 179-2/1eU bei 23°C bestimmt.

Kerbschlagzähigkeit a_k [kJ/m²]:

Die Kerbschlagzähigkeit a_k wurde gemäß ISO 179-2/1eA(F) bei 23°C bestimmt.

30

Durchstoßfestigkeit DS [Nm]:

Die Durchstoßfestigkeit DS wurde gemäß ISO 6603-2/40/20/C bei 23°C an Platten mit einer Dicke von 2 mm bestimmt.

35 Fließfähigkeit MVR [ml/10 min]:

Als Maß für die Fließfähigkeit wurde die Melt-Volume-Rate MVR 220/10 gemäß DIN EN ISO 1133 bestimmt.

Wärmeformbeständigkeit Vicat B50 [°C]:

40 Die Wärmeformbeständigkeit Vicat B50 wurde gemäß ISO 306: 1994 bestimmt.

Transmission [%]:

Die Transmission wurde gemäß DIN 53236 an Platten mit einer Dicke von 2 mm bestimmt.

45

Haze [%]:

Als Maß für die Trübung wurde der Haze-Wert gemäß ASTM D 1003 an Probekörpern mit einer Dicke von 2 mm bestimmt.

Yellowness-Index YI [dimensionslos]:

- 5 Der Gelbindex (Gelbstich) oder Yellowness-index YI wurde gemäß ASTM D 1925-70 C/10° bestimmt.

Teilchengröße D_{50} bzw. D_{90} [nm]:

- 10 Die mittlere Teilchengröße und die Teilchengrößenverteilung der Ppropfcopolymerisat-Kerne (C1) wurden aus der integralen Massenverteilung bestimmt. Bei den mittleren Teilchengrößen handelt es sich in allen Fällen um das Gewichtsmittel der Teilchengrößen, wie sie mittels einer analytischen Ultrazentrifuge entsprechend der Methode von W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z, und Z.-Polymere 250 (1972), Seiten 782 bis 796, bestimmt wurden. Die Ultrazentrifugenmessung liefert die integrale Massenverteilung des Teilchendurchmessers einer Probe. Hieraus läßt sich entnehmen, wieviel Gewichtsprozent der Teilchen einen Durchmesser gleich oder kleiner einer bestimmten Größe haben. Der mittlere Teilchendurchmesser, der auch als D_{50} -Wert der integralen Massenverteilung bezeichnet wird, ist dabei als der Teilchendurchmesser definiert, bei dem 50 Gew.-% der Teilchen einen kleineren Durchmesser haben als der Durchmesser, der dem D_{50} -Wert entspricht. Ebenso haben dann 50 Gew.-% der Teilchen einen größeren Durchmesser als der D_{50} -Wert. Der D_{90} -Wert ist als der Teilchendurchmesser definiert, bei dem 90 Gew.-% der Teilchen einen kleineren Durchmesser haben als der Durchmesser, der dem D_{90} -Wert entspricht.

- 25 Wasseraufnahme:

Aus den Formmassen wurden Probekörper hergestellt und 16 h bei 20°C, beziehungsweise 6 h bei 70 °C in Wasser gelagert. Das optische Erscheinungsbild der Probekörper wurde anschließend visuell beurteilt und einer der Kategorien „sehr gut“ (++), „gut“ (+), „ausreichend“ (o), „schlecht“ (-) oder „sehr schlecht“ (--) zugeordnet.

30

Chemikalienbeständigkeit:

- 35 Aus den Formmassen wurden Probekörper hergestellt und in verschiedenen Medien (Ethanol, Isopropanol, Olivenöl-Ölsäure-Gemisch oder Di-iso-dodecylphthalat) gelagert. An den Probekörpern wurden jeweils vor und nach der Lagerung das Spannungsrißverhalten (gemessen nach ISO 4600-1992, Verfahren B, Kugeleindruckprüfung) sowie Festigkeit, Steifigkeit und Bruchdehnung (gemessen nach Zugversuch ISO 527, Reißdehnung) bestimmt. Die durch die Lagerung verursachte jeweilige Veränderung der gemessenen Eigenschaften wurde beurteilt und einer der Kategorien „sehr gut“ (++), „gut“ (+), „ausreichend“ (o), „schlecht“ (-) oder „sehr schlecht“ (–) zugeordnet.

40

Herstellung der Formmassen:

- 45 Als Komponente A wurde ein Copolymerisat aus 95,5 Gew.-% Methylmethacrylat und 4,5 Gew.-% Methylacrylat mit einer Viskositätszahl VZ von 70 ml/g eingesetzt (bestimmt als 0,5 gew.-%-ige Lösung in Dimethylformamid bei 23°C nach DIN 53727).

Als Komponente B wurde ein Copolymerisat aus 81 Gew.-% Styrol und 19 Gew.-% Acrylnitril mit einer Viskositätszahl VZ von 60 ml/g eingesetzt (bestimmt als 0,5 gew.-%-ige Lösung in Dimethylformamid bei 23°C nach DIN 53727).

5 Die Komponenten C wurden wie folgt hergestellt:

10 In einer ersten Stufe wurden Pfropfkern C1 hergestellt, indem jeweils eine Lösung aus 186 Gew.-Teilen Wasser, 0,36 Gew.-Teilen Natriumbicarbonat, 0,30 Gew.-Teilen Kaliumperoxodisulfat und 0,55 Gew.-Teilen Kaliumstearat zunächst mit Stickstoff inertisiert und auf 70°C temperiert wurde. Anschließend wurden unter Rühren innerhalb von 5 h eine Mischung aus 1 Gew.-Teil tert.-Dodecylmercaptan und 100 Gew.-Teilen einer Mischung aus Butadien und Styrol (die jeweilige Zusammensetzung der Butadien-Styrol-Mischung ist Tabelle 1 zu entnehmen) zugegeben. Man polymerisierte bis zu einem Umsatz von mindestens 95 %.

15 Die so aus 73 Gew.-% Butadien und 27 Gew.-% Styrol erhaltenen Pfropfkern C1 wiesen einen mittleren Teilchendurchmesser D_{50} von 130 nm und einen Quellungsindex QI von 23 auf.

20 Die so aus 70 Gew.-% Butadien und 30 Gew.-% Styrol erhaltenen Pfropfkern C1 wiesen einen mittleren Teilchendurchmesser D_{50} von 140 nm und einen Quellungsindex QI von 31 auf.

Für Formmasse V4 (s. Tabelle 1) wurde das beschriebene Vorgehen zur Herstellung des Pfropfkern C1 gemäß der Lehre von WO 01/46317 so abgewandelt, daß Pfropfkern mit einer bimodalen Teilchengrößenverteilung gebildet wurden; die Maxima der Teilchengrößenverteilung lagen bei 80 und 150 nm.

25 Aus den in der ersten Stufe erhaltenen Reaktionsmischungen enthaltend die Pfropfkern C1 wurden jeweils durch zweistufige Pfropfcopolymerisation in der nachfolgend beschriebenen Weise die Pfropfcopolymerisate C hergestellt.

30 Dabei wurden folgende Abkürzungen verwendet.

Bu	Butadien	MA	Methylacrylat
S	Styrol	BDDA	Butandioldiacrylat
MMA	Methylmethacrylat	BA	Butylacrylat
35 BGDMA	Butylenglykoldimethacrylat	DCPA	Dihydrodicyclopentadienylacrylat

Die Reaktionsmischung enthaltend jeweils die in Tabelle 1 angegebenen Gew.-teile Pfropfkern C1 wurde vorgelegt und mit Stickstoff inertisiert. Anschließend fügte man jeweils 0,1 Gew.-Teile Kaliumstearat und 0,04 Gew.-Teile Kaliumperoxodisulfat in 10 Gew.-Teilen Wasser hinzu. Diese Mischung wurde jeweils bei 70°C innerhalb von 1,5 h mit den in Tabelle 1 wiedergegebenen Gew.-teilen einer Mischung der die erste Pfropfhülle C2 aufbauenden Monomere versetzt, wobei die letztgenannte Mischung jeweils aus den in Tabelle 1 genannten Gew.-teilen S, MMA, DCPA, BDDA und BGDMA bestand. Nach Zulaufende wurde die Polymerisation zum Aufbau der ersten Pfropfhülle C2 15 min fortgesetzt.

5 Zu den so erhaltenen Reaktionsmischungen wurden jeweils innerhalb von 1,5 h die in Tabelle 1 wiedergegebenen Gew.-teile einer Mischung der die zweite Pfropfhülle C3 aufbauenden Monomere zugegeben, wobei die letztgenannte Mischung jeweils aus den in Tabelle 1 genannten Gew.-teilen MMA und BA bestand. Die Polymerisation wurde zum Aufbau der zweiten Pfropfhülle C3 anschließend 60 Minuten lang fortgesetzt. Anschließend fügte man jeweils weitere 0,04 Gew.-Teile Kaliumperoxodisulfat in 10 Gew.-Teilen Wasser hinzu und polymerisierte 1,5 h nach.

10 Die so erhaltenen Pfropfcopolymerisate C wurden danach durch Fällung mit einer 1 gew.-%igen Magnesiumsulfatlösung isoliert und nach dem Waschen mit Wasser bei 60°C im Vakuum 24 Stunden lang getrocknet.

15 Aus den in Tabelle 1 angegebenen Gew.-teilen der Komponenten A, B, C, und jeweils 0,2 Gew.-teilen Calciumstearat wurden in einer Schmelze bei Temperaturen von 250°C die in Tabelle 1 wiedergegeben erfindungsgemäßen Formmassen 1-4 und die zum Vergleich dienenden Formmassen V1-V4 hergestellt.

Tabelle 1:

Form- masse*****	Zusammensetzung C								
	A*	B*	C*	Zusammensetzung				C3* *	Zusammensetzung C3***
				C1**	Zusammensetzung C1***	C2**	Zusammensetzung C2***		
1	35,4	37,4	27	80	73 Bu – 27 S	10	32,7 S – 65,3 MMA – 2 DCPA	10	85 MMA – 15 BA
2	34,8	38,0	27	80	70 Bu – 30 S	10	30 S – 68 MMA – 2 DCPA	10	85 MMA – 15 BA
3	36,5	34,8	28,5	75	73 Bu – 27 S	15	30,7 S – 67,3 MMA – 2 DCPA	10	80 MMA – 20 BA
4	35,5	34,3	30	70	70 Bu – 30 S	15	35 S – 63 MMA – 2 DCPA	15	90 MMA – 10 BA
V1	34,9	37,9	27	80	73 Bu – 27 S	10	52 S – 47 MMA – 1 BDDA	10	80 MMA – 20 BA
V2	34,9	37,9	27	80	73 Bu – 27 S	10	51,5 S – 46,5 MMA – 2 DCPA	10	80 MMA – 20 BA
V3	35,0	37,8	27	80	73 Bu – 27 S	10	51,5 S – 46,5 MMA – 2 BDDA	10	80 MMA – 20 BA
V4****	34,4	38,4	27	80	70 Bu – 30 S	10	40 S – 58 MMA – 2 BGDMA	10	80 MMA – 20 BA

* Gew.-teile der Komponenten A, B und C, aus denen die Formmassen bestehen (jede Formmasse enthält außerdem 0,2 Gew.-teile Calciumstearat), wobei sich die Summe der Gew.-teile von A, B, C und Calciumstearat zu 100 addiert.

** Gew.-teile der Komponenten C1, C2 und C3, aus denen die Pfropfcopolymerisate C bestehen, wobei sich die Summe der Gew.-teile C1, C2 und C3 zu 100 addiert.

*** Gew.-teile und Art der Monomere, aus denen die jeweiligen Komponenten C1, C2 und C3 bestehen, wobei sich die jeweilige Summe der Monomeren zu 100 addiert (Bu = 1,3-Butadien, MA = Methylacrylat, S = Styrol, BDDA = Butandiolacrylat, MMA = Methylmethacrylat, BA = Butylacrylat, BGDMA = Butylenglykoldimethacrylat, DCPA = Dihydrodicyclopentadienylacrylat)

**** Pfropfcopolymerisat-Kern C1 mit bimodaler Teilchengrößenverteilung

***** mit V gekennzeichnete Formmassen sind nicht erfindungsgemäß und dienen zum Vergleich.

Die Komponenten (A) und (B) bildeten die Matrix der Formmassen, die Komponente (C) stellte den Kautschuk dar.

- 5 In der nachfolgenden Tabelle 2 sind für die erfindungsgemäßen Formmassen 1 bis 4 und für die zum Vergleich dienenden Formmassen V1 bis V4 das jeweilige Verhältnis der Gewichtsteile (C2):(C3), die Brechungsindices (n_D-C_2) der ersten Pfropfhülle (C2), die Brechungsindices (n_D-C_3) der zweiten Pfropfhülle (C3) und die Brechungsindices ($n_D-C_2C_3$) der Gesamtpfropfhülle sowie die Brechungsindices (n_D-C_1) der Kerne (C1) und die Brechungsindices (n_D-C) der Gesamtkomponenten (C) aufgeführt. Die Beträge
- 10 der jeweiligen Differenzen aus den Brechungsindices (n_D-C) der Gesamtkomponenten (C) und den Brechungsindices (n_D-AB) der Gesamtmatrix der Komponenten (A) und (B) sind für alle Formmassen 1 bis 4 und V1 bis V4 kleiner als 0,02.

Tabelle 2

Formmasse ****	(C2):(C3)	(n_D -C ₂)	(n_D -C ₃)	(n_D -C ₂ -C ₃)	(n_D -C ₁)	(n_D -C)
1	10/10	1,5274	1,4836	1,5055	1,5403	1,5340
2	10/10	1,5247	1,4836	1,5042	1,5426	1,5351
3	15/10	1,5254	1,4798	1,5072	1,5403	1,5311
4	15/15	1,5297	1,4874	1,5085	1,5426	1,5329
V1	10/10	1,5457	1,4798	1,5128	1,5403	1,5336
V2	10/10	1,5460	1,4798	1,5129	1,5403	1,5353
V3	10/10	1,5445	1,4798	1,5121	1,5403	1,5355
V4	10/10	1,5331	1,4798	1,5064	1,5426	1,5342

**** mit V gekennzeichnete Formmassen sind nicht erfindungsgemäß und dienen zum Vergleich.

18

In der nachfolgenden Tabelle 3 sind sowohl für die erfindungsgemäßen Formmassen 1 bis 4 als auch für die zum Vergleich dienenden Formmassen V1 bis V4 die mechanischen, rheologischen und optischen Eigenschaften sowie die Chemikalienbeständigkeit wiedergegeben.

5

Tabelle 3:

Formmasse	1	2	3	4	V1	V2	V3	V4
a_n [kJ/m ²]	103,5	99,8	117,0	123,0	103,2	107,5	101,5	84,2
a_k [kJ/m ²]	14,6	15,9	16,3	15,3	9,7	10,7	12,6	8,3
Durchstoßfestigkeit DS [Nm]	16,6	17,6	16,2	18,7	16,0	13,4	10,4	16,5
MVR [ml/10 min]	14,6	10,1	11,0	12,1	10,5	12,5	11,3	10,7
Vicat B50 [°C]	95,4	94,2	92,0	90,8	91,3	93,4	92,1	91,1
Transmission [%]	87,3	85,5	87,7	86,4	84,1	85,3	85,4	82,4
Haze [%]	6,3	8,4	7,8	8,7	8,9	8,1	9,3	15,2
Yellowness YI	6,9	8,2	9,4	9,8	10,2	9,4	10,7	17,7
Wasserlagerung 20°C 16h *	+	+	+	+	o	o	o	o
Wasserlagerung 70°C 6h *	o	o	o	o	o	o	o	-
Chemikalienbeständigkeit Ethanol *	++	++	++	+	o	o	o	o
Chemikalienbeständigkeit Isopropanol *	++	++	++	+	-	o	o	o
Chemikalienbeständigkeit Olivenöl/Ölsäure *	++	++	++	+	--	-	-	-
Chemikalienbeständigkeit Di-iso-dodecylphthalat*	++	++	++	+	-	-	-	-

* ++ sehr gut, + gut, o ausreichend, - schlecht, -- sehr schlecht

10

Die Beispiele belegen die bei vergleichbaren mechanischen, rheologischen und optischen Eigenschaften verbesserte Chemikalienbeständigkeit, beispielsweise Lösungsmittelbeständigkeit oder Wasseraufnahme, der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen gegenüber bekannten Formmassen.

15

Zusammenfassung

Thermoplastische Formmassen mit verbesserter Chemikalienbeständigkeit

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend eine Mischung aus
- (A) 30 bis 69 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B) und (C), eines Methylmethacrylat-Polymerisates,
 - 10 (B) 30 bis 69 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B) und (C), eines Copolymerisates, erhältlich durch Polymerisation eines vinylaromatischen Monomeren und eines Vinylcyanids, und
 - (C) 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B) und (C), eines Pfropfcopolymerisates, erhältlich aus
 - 15 (C1) 60 bis 90 Gew.-%, bezogen auf (C), eines Kerns, erhältlich durch Polymerisation eines 1,3-Diens und eines vinylaromatischen Monomeren,
 - (C2) 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf (C), einer ersten Pfropfhülle, und
 - 20 (C3) 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf (C), einer zweiten Pfropfhülle aus einem Alkyl(meth)acrylat-Polymerisat,
- mit der Maßgabe, daß das Mengenverhältnis von (C2) zu (C3) im Bereich von 2:1 bis 1:2 liegt,
- 25 wobei erfindungswesentlich ist, daß die erste Pfropfhülle (C2) erhältlich ist durch Polymerisation eines Monomerengemisches, bestehend aus
- (C21) 30 bis 39 Gew.-%, bezogen auf (C2), eines vinylaromatischen Monomeren
 - (C22) 61 bis 70 Gew.-%, bezogen auf (C2), eines C₁-C₈-Alkylesters der Methacrylsäure und
 - 30 (C23) 0 bis 3 Gew.-%, bezogen auf (C2), eines vernetzenden Monomeren,
- sowie Verfahren zur Herstellung dieser Formmassen, deren Verwendung und die daraus erhältlichen Formkörper.
- 35

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.